Beiträge zur Kenntnis von Kunstharzen als Zusatz zu Viskosespinnlösungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Helga Rossow geb. v. Hammerstein
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1939
Tag der Promotion: 1. November 1939

Jena 1939

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

N 47

Berichterstatter:
Dozent Dr. ing. habil. P. Eckert
Professor Dr. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung 5
B. Theoretischer Teil 6
C. Praktischer Teil 11
a) Analysenmethoden 11
1. Trockenbestimmung 11
2. Fällung 11
3. Bestimmung des Gehaltes an freiem Phenol 12
4. Bestimmung der freien primären Alkoholgruppen im Bakelit . . 13
5. Stickstoffgehalt 13
6. Die H·Ionenkonzentration 13
7. Bestimmung des bei der Fällung der Harnstoffharze freiwerdenden Formaldehyds 13
b) Bakelite 13
1. Herstellung und Untersuchung der Harze 13
2. Untersuchung der Fällungen 16
3. Bleichversuche 19
4. Blockierung der Hydroxylgruppen 20
c) Das Verhalten von Glyptalharzen in alkalischen Lösungen 21
d) Harnstoffharze 22
1. Herstellung und Untersuchung der Harnstoffharze 22
2. Untersuchung der Fällungen 25
e) Harzkombinationen 26
1. Herstellung und Untersuchung von Harzkombinationen 26
2. Versuche über die Wechselwirkung zwischen Harnstoff- und Bakelit-Komponente 32
D. Zusammenfassung 34

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550804_0068

A. Einleitung.

Kunstharze sind heute in der Textilindustrie weit verbreitet. Als nach dem Weltkrieg die Kunstseidenproduktion einen großen Aufschwung nahm, wurden, dem neuen Fasernmaterial entsprechend, eine Reihe neuer Textilhilfsmittel geschaffen und auf den Markt gebracht. Auch verschiedene Kunstharztypen sind für die Faserveredelung vorgeschlagen worden.

Seit dem Jahre 1933 hat die Zellwollherstellung in Deutschland einen außergewöhnlich großen Umfang angenommen. Gleichzeitig mit der wachsenden Produktion und der verschiedenartigen Verwendungsweise der Produkte wuchs auch die Notwendigkeit und das Interesse für die Veredelungsprozesse in der Faserherstellung.

Mit der Verwendung von Harzen, die entweder in die Fasern eingelagert, oder ihnen äußerlich als dünner Film aufgelagert werden, verfolgt man verschiedene Zwecke: Die elastischen Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Cellulosefasern sollen verbessert, ihr färberisches Verhalten geändert werden. Man versucht z. B. zu erreichen, den vegetabilischen Fasern ein Anfärbevermögen für saure Wollfarbstoffe und eine beständige Kräuselung zu geben, die sie zu Mischungen mit Wolle besonders geeignet machen sollen.

Um eine Einlagerung des Harzes in die Faser zu erreichen, können zwei Wege beschritten werden. Entweder tränkt man die bereits fertige Faser mit einer die Bestandteile des Kunstharzes enthaltenden Lösung und bewirkt ihre Kondensation durch starkes Erhitzen; oder das Kunstharz wird in einer löslichen Form bereits der Spinnmasse zugesetzt. Es wird dann im Spinnbad ausgefällt und im Innern der sich gleichzeitig bildenden Faser stabilisiert.

Bei der Herstellung von Harzen, die den Spinnmassen zugesetzt werden sollen, treten je nach der Art des Spinnverfahrens neue Gesichtspunkte auf, die bei den sonst üblichen Verwendungszwecken der Kunstharze als Lacke, Preßmassen, Isolierungsmaterialien usw. keine Rolle spielen. Hierbei muß vor allem auf ihre Löslichkeit in Alkalien und organischen Lösungsmitteln und auf die Art ihrer Fällbarkeit durch Säuren geachtet werden. In die Technik ist zum Verspinnen mit Viskosen in der letzten Zeit ein Harz eingeführt worden, das aus Phenol-Formaldehyd- und Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten in Verbindung mit Harz des Glyptaltypes besteht.

Es erschien nun von Interesse, einmal ganz grundsätzlich das Verhalten von Kunstharzen unter Bedingungen, wie sie in der Viskosetechnik gegeben sind, zu studieren. Weiter sollte ermittelt werden, welche physikalischen und chemischen Verhältnisse in Harzkombinationen von der oben beschriebenen Art herrschen. Dies war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

B. Theoretischer Teil.

Bevor die Untersuchungen der in vorliegender Arbeit zu klärenden Fragen beschrieben werden — bei denen die Probleme des inneren Aufbaus der Harze eine wesentliche Rolle spielen —, soll kurz auf die neueren Theorien über die Zusammensetzung und Konstitution der untersuchten Harze eingegangen werden. Von besonderem Interesse waren hierbei Phenol-Formaldehyd- und Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukte.

Alle Phenol-Formaldehydkondensationsprodukte von harzartiger Beschaffenheit werden unter dem Begriff „Phenoplaste" zusammengefaßt. Je nach ihren verschiedenen Eigenschaften unterteilt man die Phenoplaste in Novolacke, Resole und Resite.

Die Novolacke sind in Alkalien und organischen Lösungsmitteln löslich. Sie sind jedoch durch Erhitzen härtbar und werden dabei in Resite übergeführt.

Die Resite sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und unschmelzbar.

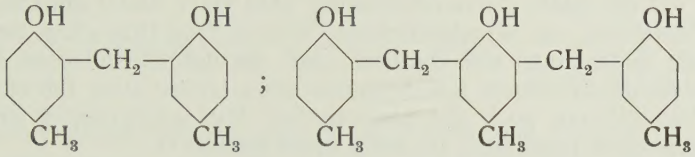
Zwischen Resolen und Resiten gibt es Übergangsstufen, die als Resitole bezeichnet werden. Sie sind unlöslich, aber erweichbar.

Nach der Auffassung von Baekeland und Bender [1]) entstehen bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd verschiedene Körper, je nachdem man in basischem oder saurem Medium arbeitet. Während in saurem Medium Abkömmlinge des Diphenylmethans erhalten werden, die die Novolacke bilden, treten beim Arbeiten im alkalischen Medium Phenolalkohole auf. Sie sind in den Resolen enthalten und gehen durch Wasserabspaltungen in die unlöslichen Resite über.

In neuerer Zeit ist man bemüht gewesen, zur weiteren Klärung der bei der Phenoplastbildung vor sich gehenden Reaktionen die Anfangsprodukte der Kondensation in kristallinem Zustand zu isolieren. Zu diesem Zweck geht man nicht vom Phenol, sondern von

1) Baekeland u. Bender, Ind. Eng. Chem. **17**, 225 (1925).

Kresolen oder Xylenolen aus, um die Zahl der möglichen Isomeren einzuschränken und die Wahrscheinlichkeit der Kristallisation zu erhöhen. Koebner [2]) ist es gelungen, ausgehend von p-Kresol, kristallisierte Mehrkernkörper vom Typus des 6-6′-Dioxy-3-3′-dimethyl-diphenylmethan in saurer Lösung darzustellen:



Ging er von den in alkalischer Lösung hergestellten Kresolalkoholen aus, so erhielt er dieselben kristallisierten Verbindungen.

Auch Megson und Walker [3]) haben sowohl bei alkalischer als auch bei saurer Kondensation kristallisierte Abkömmlinge des Diphenylmethans erhalten. Hingegen wurden niemals Phenolalkohole im sauren Medium isoliert. Von K. H. Meyer [4]) sind bei alkalischer Reaktionsführung durch frühzeitiges Unterbrechen der Kondensation Abkömmlinge des o- und p-Benzylalkohols gefunden worden.

Es läßt sich aus diesen Forschungsergebnissen schließen, daß das Auftreten von Diphenylmethanabkömmlingen und Phenolalkoholen nicht unbedingt von der H'Ionenkonzentration des Reaktionsmediums abhängt, wie dies von Baekeland und Bender angenommen wurde. Zweifellos ist die Art des Reaktionsproduktes aber abhängig von der Kondensationszeit und den angewandten Mengenverhältnissen der Reaktionspartner [5]). Über die herrschenden Gesetzmäßigkeiten ist bisher nichts genaues bekannt geworden.

Megson gibt auf Grund der neueren Forschung folgendes Reaktionsschema für die Phenoplastbildung [6]):

1. $ROH + CH_2O \rightarrow OHR'CH_2OH$ Phenolalkohol
2. $OHR'CH_2OH + ROH \rightarrow OHR'—CH_2—R'OH + H_2O$
   Dioxydiphenylmethan
3. $OHR'—CH_2—R'OH + CH_2O \rightarrow OHR'—CH_2—R''(OH)—CH_2OH$
4. $OHR'—CH_2—R''(OH)CH_2OH + ROH \rightarrow OHR'—CH_2—R''(OH)—CH_2—R'OH + H_2O$

2) Koebner, Ang. Ch. **46,** 251 (1933).
3) Megson u. Walker, Faraday **32,** 336 (1936).
4) K. H. Meyer, Faraday **32,** 352 (1936).
5) Staeger u. Biert, Helv. **21,** 650 (1938).
6) Megson, C. 1936, II. 3078.

allgemein:

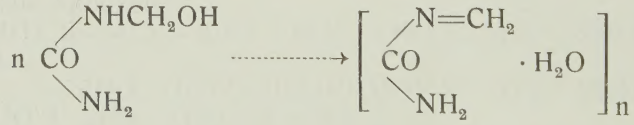
$$5.\ x\,ROH + (x-1)\,CH_2O \rightarrow OHR'-CH_2-(R''[OH]-CH_2)_{(x-2)}-R'OH.$$

Die Resolbildung wäre also mit einem kettenförmigen Körper nach Art der Stufe 3 bzw. 4 beendet. Das Harz bildet ein Gemisch von Molekülen der verschiedensten Größen. Den Übergang zur Resitstufe erklärt man sich dadurch, daß die durchschnittliche Molekülgröße durch weitere Kondensation stark erhöht wird. Ob sich bei der Resitbildung auch die phenolischen Hydroxylgruppen an der Kondensation beteiligen, ist noch nicht geklärt [7]).

Die Resite gehören zu den dreidimensionalen Makromolekülen [8]), deren Struktur bisher noch wenig untersucht ist. Im Gegensatz zu den p-Kresol-Formaldehydkondensationsprodukten, die als Fadenmoleküle anzusehen sind — wegen der Besetzung der para-Stellung kann der Aufbau nur in einer Richtung vor sich gehen —, ist bei der Bildung von Kondensationsprodukten aus Phenol und Formaldehyd keine Richtung bevorzugt. Ihre Lösungen zeigen nicht wie die der Fadenmoleküle Strukturviskosität. Es wird den Molekülen dementsprechend eine kugelförmige Gestalt zugeschrieben [9]).

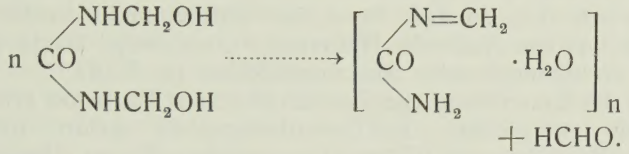
Bei den Harnstoff-Formaldehydharzen liegen die Verhältnisse wesentlich anders als bei den Bakeliten.

Die Vorstufe zu den Harzen bilden hier die bei vorsichtiger Reaktionsführung isolierbaren kristallisierten Mono- und Dimethylolharnstoffe. Diese Körper sind instabil und gehen in wäßriger Lösung unter der Einwirkung von starken Säuren und Alkalien in unlösliche, amorphe Produkte über. Monomethylolharnstoff ist noch weniger haltbar als Dimethylolharnstoff [10]). Ersterer spaltet beim längeren Stehen und beim Erhitzen Wasser ab und wandelt sich in Methylenharnstoff um, der infolge seiner aktiven Doppelbindung sofort polymerisiert [11]).

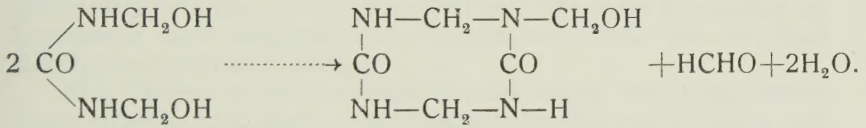


7) C. Ellis, „The Chemistry of synthetic Resins", S. 306.
8) Staudinger, Ang. Ch. **49**, 803 (1936).
9) Houwink, Koll. Z. **70**, 331 (1935).
10) Dixon, J. C. S. **113**, 242 (1918).
11) Scheibler, Trostler usw., Ang. Ch. **41**, 1305 (1928).

Über die Konstitution dieses amorphen Produktes ist nichts bekannt. Dimethylolharnstoff geht beim Behandeln mit Säure und beim Erhitzen in dasselbe Produkt über [12]):

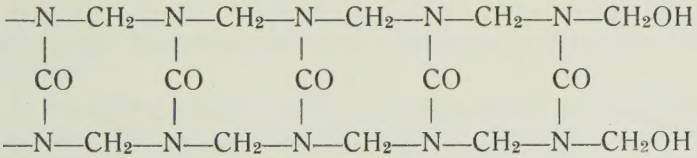


Dixon [13]) erhielt beim Ansäuern einer wäßrigen Lösung von Dimethylolharnstoff einen bereits von Goldschmidt [14]) beschriebenen unlöslichen amorphen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_{10}N_4O_3$, dem er die Struktur eines Methylolmethylenharnstoffes zuschreibt:



Nach Scheibler müßte also bei der Zersetzung von 2 Mol. Dimethylolharnstoff 2 Mol. Formaldehyd, nach Dixon 1 Mol. Formaldehyd in Freiheit gesetzt werden.

Die Harzbildung geht nun nach der Auffassung von Walter und Gewing [15]) dann vor sich, wenn man die Kondensation unter äußerst gemäßigten Bedingungen vonstatten gehen läßt, d. h. Temperatur und H'Ionenkonzentration sorgfältig kontrolliert. Man erreicht dann durch fortschreitende Kondensation die Bildung von langen Ringketten etwa folgenden Aufbaues:



wobei die Länge der Kette und ihre genaue Struktur noch unbekannt sind. Die Löslichkeit dieser Gebilde in kolloidaler Form wird durch

12) Siehe Note 10.
13) Siehe Note 10.
14) Goldschmidt, B. **29,** 2438 (1896).
15) Walter u. Gewing, Koll. Beih. **34,** 184 (1931).

Hydratation erklärt, die durch die Anwesenheit der —CH_2OH-Gruppen ermöglicht ist.

Bei der Härtung durch Hitze und Druck gehen nach Annahme von Walter und Gewing weitere Kondensationen an den Methylolgruppen vor sich, so daß die Ketten untereinander verfilzen und unlöslich werden. Auch die Harnstoff-Formaldehyd-Harze gehören zu den dreidimensionalen Makromolekülen (s. S. 8).

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff erhält man also mit energischen Kondensationsmitteln sofort unlösliche amorphe Produkte, die keinen Harzcharakter haben. Harze gehen aus der Reaktion dann hervor, wenn man unter äußerst milden Bedingungen arbeitet.

C. Praktischer Teil.

Zu den Untersuchungen über das Verhalten von Kunstharzen im Verlauf des Viskose-Spinnprozesses wurden verschiedene Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte des Resoltypes verwendet, die in der Folge kurz als Bakelite bezeichnet werden. Außerdem wurden Glyptalharze (das sind Harze, die bei der Veresterung des Glycerins mit Phthalsäure entstehen), Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, kurz Harnstoffharze genannt, und diverse Kombinationen aus diesen drei Harztypen zur Untersuchung herangezogen.

Die Herstellungsvorschrift für das in der Einleitung erwähnte technische Harz aus den drei Komponenten Bakelit, Glyptal- und Harnstoffharz wurde zur Darstellung der oben genannten Harze sinngemäß verändert. Um ein allgemeines Bild ihres Verhaltens zu bekommen, sind möglichst viele verschiedene Arten der einzelnen Harztypen untersucht worden.

Die Eigenschaften der verschiedenen reinen Harze und Harzkombinationen und ihrer — durch Lösen des Harzes in Lauge und Behandeln dieser Lösungen mit Säure — erhaltenen Fällungen wurden analytisch untersucht. Zur Herstellung von Fasern sind 10% Harz bezogen auf Cellulose in Natronlauge gelöst, der Viskosespinnmasse zugesetzt worden. Die so vorbereitete Spinnmasse wurde dann in der üblichen Weise in ein Fällbad eingesponnen. Die das Harz enthaltenden Fasern konnten nun ihrerseits untersucht werden.

a) Analysenmethoden.

Die angewandten Analysenmethoden werden in folgendem beschrieben, die Analysenwerte später nur noch in Form von Tabellen angegeben:

1. Trockenbestimmung. Das Harz wird im Trockenschrank bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Gewichtsverlust bestimmt.

2. Fällung. Das Harz wird in 7%iger Natronlauge gelöst (Verhältnis 1:9) und bei 40° mit der dreifachen Menge einer Säure gefällt, die 160 g konzentrierte Schwefelsäure und 320 g technisches Natriumsulfat im Liter enthält. Diese Verhältnisse sind so gewählt, damit sie den Bedingungen beim Viskosespinnprozeß ent-

sprechen. Es wird abfiltriert, bis zum Verschwinden der SO_4''-Reaktion gewaschen, getrocknet und gewogen. Fällwert = Fällung : Trockenwert.

3. Bestimmung des Gehaltes an freiem Phenol. Der Phenolgehalt der Harze wurde nach einer Kombination der Methoden von Koppeschar [16]) und von Schmidt und Petrow [17]) bestimmt: Etwa 10 g des Harzes werden in der zehnfachen Menge 5—8%iger Natronlauge kalt gelöst und kalt mit 10%iger Schwefelsäure gefällt. Es wird filtriert und der Niederschlag sorgfältig phenolfrei gewaschen. Im Filtrat wird nach Koppeschar mit Hilfe der titrimetrischen Brommethode das Phenol bestimmt. Das Phenol reagiert dabei nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5OH + 8\,Br \rightarrow C_6H_2Br_4O + 4\,HBr$$
$$C_6H_2Br_4O + 2\,KJ \rightarrow C_6H_2Br_3OK + KBr + J_2$$

Da nun der Phenolgehalt der Bakelite bestimmt werden sollte, die außer dem freien Phenol immer freien Formaldehyd enthalten, mußte ermittelt werden, ob bei dieser Methode ein Gehalt an freiem Formaldehyd stört. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Blindproben durchgeführt:

Bestimmung einer ungefähr 90%igen Phenollösung.

1. Einwaage 3,0542 g Phenollösung
   gefunden 2,824 g Phenol = 92,5%
2. Einwaage 3,5326 g Phenollösung + 3 g Paraldehyd
   gefunden 3,260 g Phenol = 92,4%
3. Einwaage 1,8076 g Phenollösung + 15 ccm Formalin = 5,4 g HCHO
   gefunden 1,800 g Phenol = 99,6%
4. Einwaage 5,1114 g Phenollösung + 15 ccm Formalin = 5,4 g HCHO
   gefunden 4,747 g Phenol = 92,8%

Es ergibt sich also, daß die Methode einwandfrei arbeitet, wenn der Gehalt an Formaldehyd den Phenolgehalt nicht übersteigt.

Enthält die Lösung ebensoviel oder mehr Formaldehyd als Phenol, so muß ersterer durch Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung entfernt werden. Auf diese Weise gelangt man dann zu einwandfreien Ergebnissen.

16) Beilstein, Bd. VI S. 135.
17) Schmidt u. Petrow, C. **108**, I. 1292 (1938).

4. Bestimmung der freien primären Alkoholgruppen im Bakelit.

Das in Aceton aufgelöste Harz wird mit Phthalsäureanhydrid am Rückflußkühler ½ Stunde erhitzt und dann die Säure- und Verseifungszahl des Reaktionsproduktes bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die Esterzahl. Da Phthalsäureanhydrid bei Temperaturen bis zu 80° nur mit primären Alkoholgruppen, keinesfalls mit phenolischen Hydroxylgruppen reagiert, so berechnet sich aus der Esterzahl direkt der Gehalt an primären Alkoholgruppen [18]).

5. Stickstoffgehalt. Der Stickstoffgehalt wurde nach der Methode von Kjeldahl bestimmt.

6. Die H'Ionenkonzentration wurde mit dem Ionometer nach Lautenschläger elektrometrisch gemessen.

7. Bestimmung des bei der Fällung der Harnstoffharze freiwerdenden Formaldehyds. Die genau eingewogene Substanz wird wie bei der Bestimmung des Fällwertes in Natronlauge gelöst und mit Spinnbadsäure gefällt, wobei darauf zu achten ist, daß das Gefäß bis zum Erkalten sorgfältig geschlossen bleibt. Neutralisiert man unter Eiskühlung mit Natronlauge gegen Methylorange, so kann man das lose geschlossene Gefäß kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmen, um gebildeten Paraformaldehyd zu depolymerisieren. Jetzt wird auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und ein aliquoter Teil mit 0,3 g Ammonchlorid und 25 ccm n/10 NaOH versetzt und nach 10 Minuten mit n/10 Schwefelsäure zurücktitriert. Verbrauchte ccm NaOH · 0,006 = g HCHO.

b) Bakelite.

1. Herstellung und Untersuchung der Harze.

Die Voraussetzung für die Eignung eines Harzes zum Verspinnen mit Viskose ist seine Löslichkeit in 7%iger Natronlauge; außerdem muß es sich möglichst leicht in eine unlösliche Form überführen lassen. Diese Anforderungen werden bei den Phenoplasten durch Harze des Resoltypes erfüllt, die man nach folgender Vorschrift herstellen kann:

Darstellung eines Bakelits
(Molekülverhältnis 1:1,8).

75 g Phenol (90%ig) werden mit 110 g Formalin (40 Vol.%) und 10 g 25%igem Ammoniak, d. h. 3,8% berechnet auf die an-

18) H. Meyer, „Lehrbuch der organisch-chem. Methodik", I, S. 968.

gewandte Phenolmenge, unter ständigem Umrühren mit einem mechanischen Rührwerk am Rückfluß innerhalb von 40 Minuten auf 80—85° erhitzt. Die Reaktion beginnt sich bei 60° durch Gelbfärbung bemerkbar zu machen. Bei 85° trennen sich gebildetes Harz und überschüssiges Wasser in zwei Schichten. Etwa 10 Minuten danach wird das Wasser im mäßigen Vakuum abdestilliert. Das Eindampfen wird so lange fortgesetzt, bis das Harz vollständig klar geworden ist und in der Kälte eine sirupartige Konsistenz annimmt. Die Ausbeute beträgt 85 g. Bei der Herstellung muß besonders darauf geachtet werden, daß das Harz nicht längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt wird, da sonst ein Übergang des Resols in die Resitstufe erfolgt, wodurch die Löslichkeit verloren geht. Das Harz ist ein gelbes, durchsichtiges, ziemlich zähes Produkt, das in Alkohol und Natronlauge leicht löslich ist.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sind eine Reihe solcher Harze hergestellt worden, bei denen die molaren Verhältnisse des Phenols zum Formaldehyd und die Menge des Katalysators variiert wurden. Temperatur und Reaktionszeit blieben hierbei konstant.

Tabelle 1.

Harztyp Nr.	Mol Phenol		Mol HCHO	NH_3 in % bezogen auf Phenol
1.	1	:	1	3,8
2.	1	:	1,8	3,8
3.	1	:	4,3	3,8
4.	1	:	7,5	3,8
5.	1	:	2,5	5,7
6.	1	:	2	7,2
7.	1	:	4	14,4
8.	1	:	6	21,6

Die so hergestellten Harze unterscheiden sich nach Farbe und Konsistenz. Die ersten Glieder der Reihe sind klare durchsichtige gelbe Harze, die beim Erhitzen auf 100° in die Resitstufe übergehen. Bei geringer Ammoniakmenge und einem Mol-Verhältnis Phenol : Formaldehyd = 1 : 4 werden die Harze weiß, undurchsichtig und körnig. Der harzartige Charakter geht also allmählich zurück.

Erwärmt man die weißen Massen einige Zeit auf 100—110°, so verdampft der überschüssige Formaldehyd. Das zurückbleibende Harz ist zwar durchsichtig und klar geworden, aber infolge des hohen Erhitzens in die unlösliche Form übergegangen.

Wird die Ammoniakmenge gleichzeitig mit der Formaldehydmenge erhöht, so bleibt der harzartige Charakter der entstehenden Produkte vollkommen gewahrt. Die Harze werden ebenfalls vom Mol-Verhältnis 1 : 4 an weiß und undurchsichtig, der Formaldehyd ist aber gebunden und läßt sich durch Erhitzen nicht vertreiben.

Die Harzbildung ist also abhängig von der Katalysatormenge; unterschreitet diese ein Minimum, so geht die Reaktion nicht weiter.

Tabelle 2 zeigt die für die Harze 1—8 gefundenen Analysendaten:

Tabelle 2.

Harztyp Nr.	Fällung in %	Trockenwert in %	Fällwert in %	ph-Wert des Harzes	Primäre Alkoholgruppen in %	Phenolgehalt in %
1.	79,5	83,5	94,5	7,75	—	—
2.	82,5	98,0	84,5	7,75	5,28	18,0
3.	69,5	95,0	73,0	8,32	—	17,0
4.	57,2	94,0	60,5	—	—	16,8
5.	78,5	98,0	79,5	—	5,10	13,8
6.	120,0	—	—	7,75	5,16	16,7
7.	61,0	96,5	63,0	—	5,28	15,8
8.	110,0	—	—	—	5,46	17,6

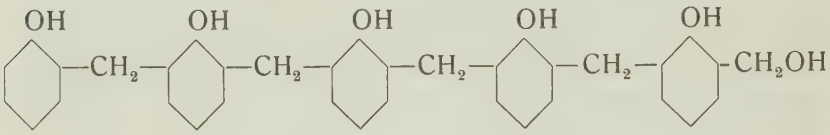
Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus mindestens zwei Bestimmungen. Die verschiedenen Harztypen wurden z. T. mehrmals hergestellt, so ergaben z. B. die Phenolbestimmungen bei vier verschiedenen Harzen des Types 2: 17,9; 16,8; 17,3 und 20,6% Phenol. Bei den Harzen 6 und 8 gelang es nicht, die Fällungen säurefrei zu waschen, infolgedessen liegen die gefundenen Fällwerte zu hoch.

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß der Gehalt der Bakelite an freiem Phenol durchschnittlich gleich bleibt, auch dann, wenn der Formaldehyd in großem Überschuß angewandt wird.

Der Gehalt an freien primären Alkoholgruppen erfährt unter veränderten Reaktionsbedingungen keine wesentliche Änderung. Daraus läßt sich schließen, daß die durchschnittliche Molekülgröße der Resole unabhängig von den angewandten Mengen Phenol und Formaldehyd immer die gleiche bleibt.

Nimmt man an, daß auf ein Harzmolekül eine endständige primäre Alkoholgruppe entfällt, so errechnet sich aus den gefundenen Werten ein Molekulargewicht von 550—600; das entspricht

einem Molekül mit 5 bis 6 Benzolringen, wenn man wie Koebner [19]) dem Harzmolekül folgende schematische Formel zuschreibt:



In dieser Formel kann selbstverständlich auch die Parastellung mit Methylengruppen besetzt sein, so daß der Aufbau nicht nur in einer Richtung vor sich geht, und sich ein anderes räumliches Bild ergibt (s. Theoretischer Teil S. 8). An dem Molekulargewicht wird dadurch nichts geändert.

2. Untersuchung der Fällungen.

In der Technik werden die Harze der Viskose vor der Reife zugesetzt und bleiben daher 2—3 Tage in der alkalischen Lösung stehen, bevor gesponnen wird. Die Fällungen der Harze mit Spinnbadsäure waren infolgedessen ursprünglich zweimal durchgeführt worden und zwar einmal sofort nach dem Lösen in Natronlauge und bei einem anderen Ansatz zwei Tage nach dem Auflösen. Es hat sich aber im Laufe der Versuche herausgestellt, daß sich die Fällungen, die sofort bzw. nach zweitägigem Stehen erhalten werden, in der Menge und in ihren Eigenschaften nicht unterscheiden. Infolgedessen wurde auf die zweite Fällung verzichtet.

Die Produkte, die bei den Fällungen aus den Bakeliten erhalten werden, haben Harzcharakter. Sie sind auch wieder zu 100% in Natronlauge löslich. Ein Übergang in die Resitstufe ist also weder bei der Einwirkung der Säure noch bei dem nachherigen Trocknen erfolgt. Diese Tatsache muß die Haltbarkeit eines Veredelungseffektes stark beeinträchtigen, der durch die Gegenwart des Harzes in der Faser bedingt ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Fällungen in gleicher Weise mit Spinnbadsäure und mit 10—15%iger Schwefelsäure erhalten werden (s. das entsprechende Verhalten der Harnstoffharze). Dies bestätigt die Annahme von Koebner [20]), daß es sich bei der Lösung der Bakelite in Laugen um eine einfache Phenolatbildung handelt. Die Unlöslichkeit der Resite wird dadurch erklärt, daß die Phenolate sehr großer Moleküle in Laugen unlöslich sind.

19) Koebner, Ang. Ch. **46**, 251 (1933).

Durch die nachfolgenden Versuche sollte nun quantitativ nachgewiesen werden, daß durch die Säurefällung keine Vergrößerung der Harzmoleküle erfolgt. Sowohl auf die Ausgangsharze als auch auf die Fällungen wurde die Molekulargewichtsbestimmung angewandt, die Koebner [20]) für lösliche Phenolharze ausgearbeitet hat. Es wird dabei auf titrimetrischem Wege die von einem Harz verbrauchte Brommenge bestimmt. Phenol reagiert mit Bromwasser nach folgender Gleichung

$$C_5H_5OH + 8Br = C_6H_2OBr_4 + 4HBr;$$
$$C_6H_2OBr_4 + 2KJ = C_6H_2Br_3OK + KBr + 2J.$$

In demselben Sinne reagieren die kettenförmigen Moleküle der Phenoplaste, nur daß mit steigendem Molekulargewicht die Menge des zur Substitution verbrauchten Broms sinkt.

Koebner hat folgende Tabelle aufgestellt, mit der man aus dem Bromverbrauch das durchschnittliche Molekulargewicht des Harzes berechnen kann. Er bezog sich dabei auf Diphenylmethanabkömmlinge mit zwei, drei, vier usw. Benzolringen im Molekül (s. S. 5 Theoretischer Teil).

1 Mol Phenol	= 94 g	= 60 000 ccm n/10 Br;	100 g	= 63 800 ccm n/10 Br.
1 Mol Di	= 200 g	= 80 000 ccm n/10 Br;	100 g	= 40 000 ccm n/10 Br.
1 Mol Tri	= 306 g	= 100 000 ccm n/10 Br;	100 g	= 32 680 ccm n/10 Br.
1 Mol Tetra	= 412 g	= 120 000 ccm n/10 Br;	100 g	= 29 130 ccm n/10 Br.
1 Mol Penta	= 518 g	= 140 000 ccm n/10 Br;	100 g	= 27 030 ccm n/10 Br.
1 Mol Hexa	= 624 g	= 160 000 ccm n/10 Br;	100 g	= 25 640 ccm n/10 Br.

Es sei dahingestellt, ob die nach dieser Methode für Resole berechneten Molekulargewichte den Tatsachen ganz entsprechen, da die Resole endständige Alkoholgruppen enthalten, die den Bromverbrauch etwas verändern könnten. Für den Vergleich zwischen Harz und Fällung genügen aber relative Werte, die nur zeigen, ob eine Molekülvergrößerung stattgefunden hat oder nicht.

Die Untersuchung wurde an Harzen des Types 2 und 7 durchgeführt. Sie enthalten Phenol und Formaldehyd im Verhältnis 1 : 2 bzw. 1 : 4, die Katalysatormenge beträgt 3,8 bzw. 14,4%. Um die für die Harze und ihre Fällungen verbrauchten Br-Mengen vergleichen zu können, mußte das im Harz enthaltene freie Phenol berücksichtigt werden, das bei der Fällung in Lösung bleibt.

---

20) Koebner, Ang. Ch. **46**, 251 (1933).

Bestimmung der durchschnittlichen Molekülgröße von Harztyp 2.
Phenolgehalt 16%.

Das Harz bzw. die getrocknete Fällung wurde mit der zehnfachen Menge 7%iger Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt, ohne daß eine Fällung eintrat. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird angesäuert und mit n/10 Br-Lösung versetzt. Nach 10 Minuten wird das überschüssige Brom in der üblichen Weise mit Natrium-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

a) Harz.

Einwaage = 4,968 g das sind 4,188 g Bakelit und 0,780 g Phenol
4,968 g verbrauchen: 1 612,5 ccm n/10 Br.
0,78 g Phenol verbrauchen: 497,0 ccm n/10 Br.

4,188 g Bakelit verbrauchen: 1 115,5 ccm n/10 Br.
100,0 g Bakelit verbrauchen: 26 690 ccm n/10 Br.

Das Harz enthält laut Tabelle S. 25 Moleküle mit durchschnittlich 5—6 Benzolringen.

b) Fällung.

Einwaage =
3,375 g
3,375 g der Fällung verbrauchen: 935 ccm n/10 Br.
100,0 g der Fällung verbrauchen: 27 600 ccm n/10 Br.

Die Fällung enthält laut Tabelle S. 25 Moleküle mit durchschnittlich 5 Benzolringen.

Bestimmung der durchschnittlichen Molekülgröße von Harztyp 7.
Phenolgehalt 15,9%.

a) Harz.

Einwaage = 4,211 g das sind 3,537 g Bakelit und 0,674 g Phenol
4,211 g Harz verbrauchen: 1 375 ccm n/10 Br.
0,674 g Phenol verbrauchen: 432 ccm n/10 Br.

3,537 g Bakelit verbrauchen: 943 ccm n/10 Br.
100,0 g Bakelit verbrauchen: 26 600 ccm n/10 Br.

Das Harz enthält laut Tabelle S. 25 Moleküle mit durchschnittlich 5—6 Benzolringen.

b) Fällung.

Einwaage =

3,348 g			
3,348 g	der Fällung verbrauchen:	947 ccm	n/10 Br.
100,0 g	der Fällung verbrauchen:	28 200 ccm	n/10 Br.

Die Fällung enthält laut Tabelle S. 25 Moleküle mit durchschnittlich 4—5 Benzolringen.

Aus den vorstehenden Analysen ergibt sich, daß sowohl bei Harztyp 2 als auch bei Harztyp 7 durch die Säurefällung keine Molekülvergrößerung, sondern ein geringer Abbau verursacht worden ist. Vergleicht man die verbrauchten ccm Br-Lösung mit der Tabelle von Koebner, so werden größenordnungsmäßig die Molekulargewichte bestätigt, die sich bei der Bestimmung der freien primären Alkoholgruppen ergaben.

Die untersuchten Bakelite haben also z. B. im Vergleich zu manchen Farbstoffen eine relativ geringe Molekülgröße, die durch die Säurefällung nicht vergrößert wird. Es muß demgemäß damit gerechnet werden, daß die Harzkolloide ziemlich leicht durch Lösen und Diffusion wieder aus der Faser entfernt werden.

Die die Bakelite enthaltenden Fasern zeigen beim Bleichen mit Natriumhypochloritlösung unerwünschte rote Verfärbungen. Um deren Ursache festzustellen, sind eine Reihe von Bleichversuchen mit den reinen Harzfällungen durchgeführt worden.

3. Bleichversuche.

Die getrocknete Fällung eines Bakelits vom Typus des Harzes 2 (s. Tabelle 1, S. 19) wurde mit Natriumhypochloritlösung, die 1,06 g aktives Chlor im Liter enthält, im Flottenverhältnis 1 : 10 15 Minuten lang geschüttelt. Die Lösung färbte sich dunkelgrün. Von dem unveränderten Harz wurde abfiltriert und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Dabei fiel ein roter Niederschlag, der ebenfalls abfiltriert und gewogen wurde. Das Filtrat enthielt 1,8% freies Phenol.

Insgesamt erhielt man bei der Bleiche:

91 %	unverändertes Harz
6,9%	gelöste mit Säure fällbare Substanz
1,8%	Phenol
99,7%	

Bei weiterer Behandlung des unverändert gebliebenen Harzes mit Natriumhypochlorit wurden wieder rund 9% der Ausgangsmenge gelöst. Beim Arbeiten unter den gleichen Bedingungen treten

wieder dieselben Verhältnisse auf wie oben. Vergrößert man das Flottenverhältnis auf das zehnfache und läßt die Bleichlauge 48 Stunden einwirken, so löst sich das Harz vollständig auf.

Bei der Untersuchung der gelösten mit Säure fällbaren Substanz ergibt sich, daß der größte Teil derselben aus einem harzartigen, chlorhaltigen Produkt besteht, das sich in Alkalien mit grüner Farbe löst und in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Harz erweist sich als schmelzbar. Aus der auftretenden Farbveränderung kann man schließen, daß ein Teil der Benzolkerne des Harzes in die chinoide Form übergegangen ist. Traubenberg [21]) hatte früher bei der Oxydation von harzartigen Kondensationsprodukten von Phenol und Formaldehyd mit Kaliumpermanganat einen ziegelroten Stoff erhalten, der sich mit kirschroter Farbe in Alkalien löst. Der Körper ist nicht näher untersucht worden, doch hielt ihn Traubenberg für einen chinoiden Abkömmling des Triphenylmethans. Aus dem Kondensationsprodukt selbst konnte er kristallisiertes Aurin isolieren.

Das hier beobachtete Produkt ist mit dem Traubenbergschen Körper nicht identisch, da es sich in Alkalien mit grüner Farbe auflöst. Außerdem wurde seine Bildung nur bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit beobachtet, nicht z. B. bei Wasserstoffsuperoxyd.

Eine abbauende Spaltung tritt bei dem Bleichen der Harze entsprechend der kleinen Menge gefundenen freien Phenols nur in geringem Umfange ein. Die auf der Faser auftretende Verfärbung ist nicht auf eine Spaltung, sondern auf eine Oxydation und Chlorierung der Harzmoleküle zurückzuführen. Sie ist überdies unabhängig von der ursprünglich im Harz enthaltenen Menge an freiem Phenol.

4. Blockierung der Hydroxylgruppen.

Um die Empfindlichkeit des Harzes gegen bleichende Agenzien herabzusetzen, sollte nun versucht werden, die phenolischen Hydroxylgruppen der Harzmoleküle zu blockieren und ihnen dadurch eine größere Stabilität zu verleihen.

Zu diesem Zweck wurden 100 g eines Bakelits vom Typus des Harzes 2 (s. S. 19), die aus 75 g Phenol hergestellt worden waren, mit 40,7 g Essigsäureanhydrid 30 Minuten auf 90° erwärmt. Die gebildete Essigsäure wurde im Vakuum abdestilliert. Aus der Differenz zwischen der Verseifungszahl und der Säurezahl ließ sich die Esterzahl ermitteln:

V.Z. = 309,4
S.Z. = 82,8
E.Z. = 226,6 mg KOH

21) Traubenberg, Ang. Ch. **36**, 515 (1923).

Die theoretische Esterzahl bei 100%iger Acetylierung berechnet sich auf 373 mg KOH. Das Harz ist also zu 61% acetyliert.

Um den Acetylierungsgrad des Harzes zu erhöhen, ist der Versuch mit einem dreifachen Überschuß an Essigsäureanhydrid wiederholt worden: Es wurde 3 Stunden auf 90° erhitzt und wie oben weiterverfahren.

V.Z. = 312
S.Z. = 93,5
E.Z. = 218,5 mg KOH.

Der Acetylierungsgrad beträgt 59%. Unter milden Bedingungen läßt sich das Harz vielleicht aus Gründen sterischer Hinderung — nicht weiter acetylieren. Schärfere Mittel anzuwenden verbietet die Empfindlichkeit des Harzes. Die Grenze der Löslichkeit in 7%iger Natronlauge liegt bei einem Acetylierungsgrad von 50%, über den praktisch nicht hinausgegangen werden konnte.

Setzt man der Faser ein solches acetyliertes Harz zu, so zeigt sich bei der Bleiche mit Natriumhypochlorit keine Abnahme der Empfindlichkeit. Es treten wieder rote Verfärbungen auf. Da gleichzeitig durchgeführte Versuche mit benzoylierten Harzen ebenfalls negativ verliefen, läßt sich das Problem auf diesem Wege nicht lösen. Die Möglichkeit einer Verätherung der Hydroxylgruppen, bei der die Verseifungsgefahr ausgeschaltet wäre, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden.

c) Das Verhalten von Glyptalharzen in alkalischen Lösungen.

Glyptalharze entstehen bei der Veresterung von Glycerin mit Phthalsäure. Sie spielen bei den Harzkombinationen (s. S. 44 ff.), die für den Zusatz zu Viskosen hergestellt werden, eine Rolle. Bei der Untersuchung ihres Verhaltens im Spinnprozeß zeigt es sich aber sofort, daß sie in der Kombination nur eine Hilfsfunktion erfüllen können.

Man erhält klare, durchsichtige Glyptalharze, wenn man Glycerin und Phthalsäureanhydrid im Verhältnis 1 : 1 eine halbe Stunde auf 135° erhitzt und das Reaktionswasser im Vakuum abdestilliert.

Diese Harze lösen sich leicht in Alkalien, werden aber außerordentlich schnell verseift, so daß beim Ausfällen mit Spinnbadsäure nur eine geringe Abscheidung von kristallisierter Phthalsäure

erfolgt. Bei einem Zusatz von reinem Glyptalharz zur Viskose kann daher die hieraus entstehende Faser kein Harz enthalten.

Wenn Glyptalharze mit Bakeliten kombiniert werden (s. S. 47), so darf bei ihrer Kondensation die Temperatur mit Rücksicht auf das Resolharz nicht über 90° steigen. Es wurde daher versucht, auch bei dieser Temperatur ein reines Glyptalharz herzustellen. Das entsprechende Reaktionsprodukt besaß bereits Harzcharakter, doch enthielt es noch beträchtliche Mengen nicht umgesetzten Phthalsäureanhydrids. Das Phthalsäureanhydrid löst sich erst bei 110° in Glycerin. Auch bei Zugabe von Aceton als Lösungsmittel erhielt man bei niedriger Temperatur keine klaren Harze.

In den Harzkombinationen liegen also Glycerin und Phthalsäureanhydrid nur zum Teil im veresterten harzartigen Zustand vor. Über die Bedeutung der Glyptalkomponente für die Harzkombination wird im letzten Abschnitt, der die Kombinationen im einzelnen behandelt, berichtet werden.

d) Harnstoffharze.

1. Herstellung und Untersuchung der Harnstoffharze.

Wie schon im theoretischen Teil betont wurde, muß bei der Herstellung der Harnstoffharze genau darauf geachtet werden, daß die Bedingungen, unter denen die Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd erfolgt, möglichst milde sind, da sonst keine harzartigen, sondern amorphe Körper erhalten werden. Die H'Ionen-Konzentrationen dürfen also während der Reaktion weder extrem hoch noch extrem niedrig sein.

Es entstehen nun Harze von verschiedenen Eigenschaften, je nachdem man im schwach sauren oder im schwach alkalischen Gebiet arbeitet, und je nach den Mengen des angewandten Harnstoffs und Formaldehyds. Um laugenlösliche Harze zu erhalten, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, wobei es gelang, zwei verschiedene Typen von löslichen Harnstoffharzen herzustellen.

Liegt der ph-Wert während der Kondensation zwischen 7 und 8 und arbeitet man mit Harnstoff und Formaldehyd im Verhältnis 1 : 2, so werden die Harze weiß und undurchsichtig. Sie sind in Laugen und heißem Wasser löslich. Die Einstellung des ph-Wertes kann durch Ammoniak und Natriumacetat als Puffer erreicht werden. Die Zugabe einer puffernden Substanz ist deshalb erforderlich, weil der Formaldehyd immer etwas Ameisensäure enthält, welche im Laufe der Kondensation durch Cannizzarosche Reaktion nachgebildet wird.

Bei ph-Werten zwischen 4 und 7 und unter Beibehaltung des Molverhältnisses 1 : 2 entstehen Harze, die wechselnde Mengen von weißen unlöslichen Bestandteilen enthalten. Löst man das Harz in Lauge oder heißem Wasser, so kann man das Ungelöste, das einen Stickstoffgehalt von 30,9% aufweist, abfiltrieren. Die H'Ionen Konzentration wurde bei dieser Methode mit Phosphatpuffern nach Soerensen eingestellt.

Schließlich kann auch bei einem ph-Wert von etwa 2 gearbeitet werden, wenn gleich nach Beendigung der Kondensation die Acidität mit Natriumacetat abgestumpft wird. Man erhält dann bei Anwendung von Harnstoff und Formaldehyd im Verhältnis 1 : 4 glasklare, lösliche Harze.

Zur weiteren Untersuchung wurden sowohl sauer als auch basisch kondensierte Harze hergestellt. Es erschien interessant, diese mit dem kristallisierten Dimethylolharnstoff zu vergleichen, der das Zwischenprodukt zur Harzkondensation darstellt. Es sollte dadurch ermöglicht werden, Rückschlüsse auf die Struktur dieser Harze zu ziehen.

Darstellung von Harztyp 9 (Harnstoff : Formaldehyd = 1 : 2).

110 g Formaldehyd (40 Vol.%ig) wurden mit 7 ccm 25%igem Ammoniak auf 60° erwärmt und allmählich unter ständigem Rühren 40 g Harnstoff gemischt mit 2 g Natriumacetat eingetragen. Dazu ließ man die Temperatur auf 75° steigen und destillierte das Wasser im Vakuum.

Ausbeute 110 g; ph = 7,5.

Das Produkt bildet nach dem Stehen über Nacht ein weißes, undurchsichtiges Harz, das in heißem Wasser und Laugen löslich ist.

Darstellung von Harztyp 10 (Harnstoff : Formaldehyd = 1 : 4).

220 g Formalin (40 Vol.%ig) wurden mit 7 ccm 25%igem Ammoniak und 2 g Ammonchlorid auf 60° erwärmt (ph = 3,6). Man fügte langsam 40 g Harnstoff hinzu und erhöhte die Temperatur auf 75° (ph = 2). Nach Zugabe von 5 g Natriumacetat stieg der ph-Wert auf 5. Nachdem das Wasser im Vakuum abdestilliert war, betrug die

Ausbeute 120 g, ph = 6,5.

Es ist ein glasklares, dickflüssiges Harz entstanden, das in Laugen und heißem Wasser löslich ist.

Darstellung von Dimethylolharnstoff.

Dimethylolharnstoff wurde nach der Vorschrift von Einhorn und Hamburger [22]) hergestellt, die in der Kälte arbeiten und als Katalysator Bariumhydroxyd verwenden.

Zur Charakterisierung der Harze und ihrer Fällungen diente der nach Kjeldahl bestimmte Stickstoffgehalt. Sowohl Dimethylolharnstoff, als auch die Harztypen 9 und 10 wurden gehärtet, d. h. durch Erhitzen im Trockenschrank auf 105° in eine unlösliche Form übergeführt. Beim bloßen Trocknen der Harze bei 50—60° bleibt die Löslichkeit erhalten.

Tabelle 3.

Harztyp Nr.	Fällwert in %	N-Gehalt des wasserfreien Harzes in %	N-Gehalt der Fällung in %	N-Gehalt des gehärteten Harzes in %
9	28,4	24,8	31,9	28,2
10	9	16,4	30,9	20,0
Dimethylolharnstoff	50,0	23,2	31,4	39,0

Ein Vergleich des Stickstoffgehaltes der untersuchten Substanzen zeigt, daß Harztyp 9, entsprechend dem bei seiner Kondensation angewandten Mol-Verhältnis 1 : 2, dem Dimethylolharnstoff sehr nahe steht, obwohl Dimethylolharnstoff ein kristallisierter Körper ist, Harz 9 aber ausgesprochenen Harzcharakter besitzt.

Im theoretischen Teil wurde die von Walter und Gewing diskutierte Ringkettenstruktur erwähnt (s. S. 10). Der Stickstoffgehalt einer solchen Kette mit nur 4 Stickstoffatomen würde 27,2% betragen. Das beweist, daß in dem hier untersuchten Harztyp 9 mit einem Stickstoffgehalt von 24,7—24,9% solche Ketten nur in ganz geringem Maße in Mischung mit Dimethylolharnstoff vorliegen können.

Harztyp 10 enthält seinem größeren Formaldehydgehalt entsprechend weniger Stickstoff. Es läßt sich außerordentlich schwer härten. Während Harz 9 nach zweitägigem Erhitzen auf 105° vollkommen unlöslich und beim Erhitzen mit Wasser und verdünnten Laugen nicht mehr erweichbar ist, löst sich Harz 10 unter denselben Bedingungen immer noch teilweise auf und erweicht beim längeren Kochen mit Wasser. Daraus könnte man schließen, daß ein Teil des Formaldehyds nur in polymerisierter, nicht in gebundener Form in dem Harz vorliegt.

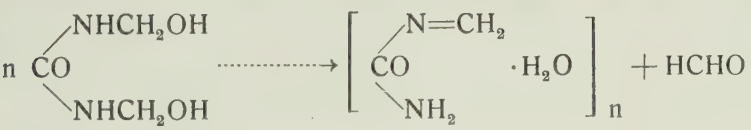
22) Einhorn u. Hamburger, B. **41**, 27 (1908).

2. Untersuchung der Fällungen.

Durch Auflösen in Natronlauge werden die Harze nicht verändert, d. h. es läßt sich auch bei längerem Stehen die zum Lösen verwandte Lauge quantitativ zurücktitrieren.

Durch Säureeinwirkung aber verändern sich die Harze grundlegend. Läßt man auf ihre Lösungen, bzw. auf die Lösung des Dimethylolharnstoffes 10—20%ige Schwefelsäure einwirken, so ist Geruch nach Formaldehyd zu bemerken *), es tritt aber keine Fällung auf. Arbeitet man mit Spinnbadsäure, die außer der Schwefelsäure noch 320 g Natriumsulfat im Liter enthält, so bildet sich bei Dimethylolharnstoff ein Harztyp 9 langsam, bei Harztyp 10 momentan ein Niederschlag. Das durch Säureeinwirkung auf die Harze entstehende Reaktionsprodukt ist also in Schwefelsäure löslich und läßt sich durch Zusatz von Neutralsalz ausfällen.

Wie Tabelle 3 zeigt, haben die Fällungen der drei untersuchten Substanzen praktisch den gleichen Stickstoffgehalt von durchschnittlich 31,4%. Sie unterscheiden sich auch äußerlich nicht voneinander, d. h. sie bilden amorphe weiße Pulver, ohne die Eigenschaften eines Harzes zu besitzen. Der Stickstoffgehalt spricht für ihre Identität mit dem von Scheibler und Trostler [23]) beschriebenen, polymerisierten Methylenharnstoff (N = 31,1%). Ein weiterer Beweis für die Annahme ist, daß Dimethylolharnstoff bei der Säureeinwirkung genau 1 Mol Formaldehyd abspaltet nach der Formel:



Analyse:

Einwaage: 0,9350 Dimethylolharnstoff verbrauchen 38,4 ccm n/10 NaOH = 0,234 g HCHO

Gefunden: 24,6% HCHO

Berechnet: 25,0% HCHO

(Aanalysenvorschrift: s. S. 16).

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß man bei der Einwirkung von starken Säuren auf die Lösungen der Harze dieselben Produkte erhält, die aus Harnstoff und Formaldehyd bei der Kondensation in Gegenwart von starken Säuren direkt entstehen (siehe

*) Der in dem Harz enthaltene, nicht mit Harnstoff umgesetzte Formaldehyd ist vorher durch Extraktion mit Aceton entfernt worden.

23) Scheibler, Trostler usw., Ang. Ch. **41**, 1305 (1928).

Theoretischer Teil S. 9). Auch das beim Arbeiten bei p_h-Werten zwischen 4 und 7 erhaltene unlösliche Nebenprodukt mit einem Stickstoffgehalt von 30,9% ist damit identisch (s. S. 36 f).

Die Fällwerte, das sind die Anteile des Produktes, die als Fällung erhalten werden können, sind bei den drei untersuchten Substanzen sehr verschieden. Während der Fällwert bei Dimethylolharnstoff relativ hoch ist — berücksichtigt man die Menge des abgespaltenen Formaldehyds, so beträgt er 66% der Theorie —, sinkt er bei Harz 9 und 10 stark ab.

Auch die Fällgeschwindigkeiten, die in der Tabelle 3 nicht aufgeführt sind, sind bei den Harzen verschieden. Bei dem basisch kondensierten Harz beginnt die Fällung nach 3 Minuten und ist nach 30 Minuten beendet, bei dem sauer kondensierten Harz verläuft sie dagegen momentan. Die Geschwindigkeit der Dimethylolharnstoffällung liegt zwischen derjenigen der beiden Harze.

Die Fällbarkeit der reinen Harnstoffharze ist also äußerst gering. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, liegen die Verhältnisse beim Spinnprozeß wegen der geringen Fällgeschwindigkeit noch ungünstiger als bei der Bestimmung des Fällwertes. Da die gefällten Produkte amorphen Charakter haben, beeinflussen sie auch die mechanischen Eigenschaften der Faser nicht im günstigen Sinne. Die Harnstoffharze eignen sich infolgedessen im reinen Zustand nicht zum Verspinnen mit Viskose.

Abschließend läßt sich sagen, daß es sich bei der Säurefällung der Harnstoffharze um einen vollkommen anderen Prozeß handelt als bei der Bakelitfällung. Bei den Harnstoffharzen tritt eine tiefgreifende chemische Veränderung und Denaturierung des harzartigen Zustandes ein, während bei den Bakeliten das gefällte Produkt nicht wesentlich vom Ausgangsharz abweicht.

e) Harzkombinationen.

1. Herstellung und Untersuchung von Harzkombinationen.

Nachdem das Verhalten der reinen Harze beim Verspinnen mit Viskosen studiert worden war, wurden Harzkombinationen unter den gleichen Verhältnissen untersucht.

Es hat sich gezeigt, daß das Verspinnen der in Erwägung gezogenen reinen Harze tatsächlich nicht zu einem befriedigenden Ergebnis führen kann. Bei den Bakeliten liegt der Nachteil in der leichten Löslichkeit der Fällungen; die Glyptalharze können in-

folge ihrer großen Verseifungsgeschwindigkeit nicht in der Faser ausgefällt werden, und die reinen Harnstoffharze geben geringe Ausbeuten an amorphen Substanzen, die keinen günstigen Effekt auf der Faser hervorrufen. Es mußte also geprüft werden, warum Kombinationen der einzelnen Harze bessere Ergebnisse hervorbringen können *).

Auch bei den Kombinationen spielt die Löslichkeit in Laugen und das Verhalten bei Säureeinwirkung eine entscheidende Rolle. Sie wurden also nach denselben Gesichtspunkten analysiert wie die reinen Harze. Außerdem wurden sie Viskosespinnlösungen zugesetzt und mit ihnen versponnen. Da die untersuchten Harze alle eine Harnstoffkomponente enthielten, so gab der Stickstoffgehalt der Fasern einen Anhaltspunkt über die Menge des in ihr enthaltenen Harzes. Aus den Eigenschaften der Harzkombination im Vergleich zu den Eigenschaften ihrer reinen Komponenten konnten Rückschlüsse auf die physikalischen und chemischen Verhältnisse in der Kombination gezogen werden.

Es handelte sich hier um die Frage, ob die Harze einfach ineinander gelöst sind, oder ob chemische Wechselwirkungen zwischen den Harzen bzw. ihren einzelnen Bestandteilen stattgefunden haben. Weiter mußte ermittelt werden, wie sich die Harzkombinationen bei der Säurefällung verhalten und in welchem Maße ihre einzelnen Komponenten auch in der Fällung wieder vorhanden sind.

Bei der Darstellung der verschiedenen Kombinationen wurde die in folgendem mitgeteilte Herstellungsvorschrift für das in der Einleitung und auf S. 12 erwähnte technische Harz zugrunde gelegt:

Darstellung einer Harzkombination.

Zu dem nach der Vorschrift auf S. 17 dargestellten Bakelit fügt man

85 g Alkohol,
90 g Phthalsäureanhydrid (0,6 Mol) und
50 g Glycerin (0,6 Mol)

hinzu. Vollständige Lösung tritt bei 60° ein. Es wird auf 80° erwärmt und Alkohol und Reaktionswasser langsam abdestilliert. Zum Schluß wird 10 Minuten auf 85° erwärmt.

*) Die Tatsache, daß durch Zusatz von Harzkombinationen zur Viskose Veredelungseffekte erzielt werden können, ist durch das Studium der Anfärbbarkeit und der mechanischen Eigenschaften der Fasern in früheren Arbeiten bewiesen worden. Siehe Doktordissertation von H. Böhlk u. Abedi, Technische Hochschule Berlin, 1938 u. 1939.

Ausbeute 240 g.

Der obigen Kombination werden

110 g Formalin (40 Vol.%ig, 1,3 Mol) und
7 g Ammoniak (25%ig) zugefügt. Bei 60° wird langsam
40 g Harnstoff (0,66 Mol) gemischt mit
5 g Ammonchlorid zugegeben, so daß die Temperatur nicht über 65° ansteigt. Das Wasser wird wieder im Vakuum abdestilliert.

Ausbeute 340 g.

Das entstandene Harz ist eine hellgelbe, völlig durchsichtige Masse von Sirupkonsistenz. Durch Zugabe des Harnstoffes ist Aufhellung eingetreten. Es ist löslich in 7%iger Natronlauge und in Alkohol im Verhältnis Harz: Alkohol = 1:1,5. Verwendet man mehr Alkohol, so erhält man weiße, harzige Niederschläge.

Bei der Darstellung der zur Untersuchung dienenden Harzkombinationen wurden die in obiger Vorschrift angegebenen Mengenverhältnisse abgeändert, um verschiedene Kombinationstypen zu erhalten. Die Temperatur und die Reaktionsdauer sind im allgemeinen aber eingehalten worden.

Harztyp 11: Bakelit-Harnstoffharz mit 5% Stickstoff.
Phenol: Harnstoff = 1:0,5.

Harztyp 12: Bakelit-Harnstoffharz mit 10% Stickstoff.
Phenol: Harnstoff = 1:1.

Bei den Harzen 11 und 12 wurde unter Auslassung der Glyptalstufe genau nach der Vorschrift kondensiert.

Harztyp 13: Bakelit-Glyptal-Harnstoffharz. Dieses Harz entspricht in allen Teilen der Vorschrift.

Harztyp 14: Glyptal-Harnstoffharz.
Phthalsäureanhydrid: Harnstoff = 1:0,5.

Wie die Tabellen 4 und 5 zeigen werden, ergibt die Dreierkombination Bakelit-Glyptal-Harnstoff bei weitem die günstigsten Ergebnisse. Da die Glyptalkomponente unter den Verhältnissen, die im Spinnprozeß vorliegen, restlos verseift sein muß (s. S. 34), so lag es nahe, auch Kombinationen zu untersuchen, die nur je eine Komponente der Glyptalharze: Phthalsäureanhydrid oder Glycerin enthalten:

Harztyp 15: Bakelit-Glycerin-Harnstoffharz.
Phenol: Glycerin: Harnstoff = 1:0,8:1.

Harztyp 16: Bakelit-Phthalsäureanhydrid-Harnstoffharz.
Phenol: Phthalsäureanhydrid: Harnstoff = 1:0,4:1.

Harztyp 17: Bakelit-Phthalsäureanhydrid-Harnstoffharz.
Phenol: Phthalsäureanhydrid: Harnstoff = 1:0,8:1.

Außerdem wurden zum Vergleich zwei reine Harnstoff-Harze versponnen (s. S. 38).

Harztyp 9: Harnstoffharz, basisch kondensiert.
Harnstoff: Formaldehyd = 1:2.

Harztyp 10: Harnstoffharz, sauer kondensiert.
Harnstoff: Formaldehyd = 1:4.

Die Analysenergebnisse der Harztypen 9—17 sind in den folgenden beiden Tabellen enthalten:

Tabelle 4.

Harztyp Nr.	Fällung in %	Fällwert in %	Trockenwert in %
11.	55,6	70,3	79,5
12.	48,0	66,0	74,4
13.	34,0	42,0	81
14.	6,4	7,8	82
15.	23,2	32,0	69
16.	35	43,5	80
17.	29,8	42,5	70
9.	28,0	36,7	74
10.	9	12,6	71

Die Stickstoffbestimmungen der Harzfällungen und der Fasern sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Aus den Werten der Fällung in Tabelle 4 und dem Stickstoffgehalt der Fällung in Tabelle 5 ist der theoretische Stickstoffgehalt der Fasern berechnet worden, der mit dem gefundenen Stickstoffgehalt übereinstimmen muß, wenn die Harzausfällung im Spinnprozeß — also bei Gegenwart von Viskose — ebenso verläuft wie die analytisch an der Lösung des reinen Harzes ausgeführte Fällung.

Tabelle 5.

Harztyp Nr.	N-Gehalt der Fällung in %	N-Gehalt der Faser in % gefunden	N-Gehalt der Faser in % berechnet	ph während der Kondensation *)
11.	6,5	0,093	0,36	5,2
12.	12,0	0,07	0,45	5,5
13.	11,8	0,38	0,40	3,8
14.	25,0	0,16	0,16	2,2
15.	5,9	0,08	0,14	4,5
16.	10,8	0,16	0,35	4,5
17.	11,8	0,29	0,35	3,5
9.	31,1	0,0	0,75	7,5—8
10.	30,9	0,24	0,28	2

Vergleicht man nun in vorstehender Tabelle den gefundenen und den berechneten Stickstoffgehalt der Fasern, so weichen die Werte in den Fällen erheblich voneinander ab, in denen die Kondensation der Harnstoffkomponente bei p_h-Werten über 4 durchgeführt worden ist. Der tatsächlich gefundene Stickstoffgehalt liegt dann weit unter dem berechneten. Eine Übereinstimmung des gefundenen und berechneten Stickstoffgehaltes ist bei den Harzen zu beobachten, bei denen die Kondensation bei p_h-Werten von 2—3,8 stattgefunden hat.

Ein Vergleich der Fällgeschwindigkeiten von Harz 9 und 10 im vorigen Abschnitt (s. S. 43) hat gezeigt, daß die Fällung bei saurer Kondensation momentan erfolgt, während bei alkalischer Kondensation 30 Minuten bis zur vollständigen Ausfällung vergehen, und die Fällung erst 3 Minuten nach Zugabe der Säure beginnt. Auch bei den Kombinationen sind Unterschiede in der Fällgeschwindigkeit beobachtet worden.

Es zeigt sich also, daß während des Spinnprozesses nur der Anteil des Harzes in der Faser verbleibt, der eine große Fällgeschwindigkeit hat, während die anderen Teile durch den primär gebildeten Faserschlauch herausdiffundieren. Demnach sind zum Verspinnen nur Harze geeignet, bei denen die Kondensation der Harnstoffharzkomponente im sauren Gebiet bei einem p_h-Wert unter 4 stattgefunden hat.

Bei dem Harnstoffharz Nr. 10 bleibt aber wegen des äußerst geringen Fällwertes trotz der großen Fällgeschwindigkeit nur ein ganz geringer Anteil des angewandten Harzes in der Faser. Günstiger liegen die Verhältnisse bei dem Bakelit, Glyptal und Harn-

*) Der ph-Wert wurde immer gleich nach der Kondensation der Harnstoffkomponente bestimmt.

stoffharz enthaltenden Harz 13 mit einem Fällwert von 42% und dem an Stelle des Glyptalharzes Phthalsäureanhydrid enthaltenden Harz 17 mit einem Fällwert von 42,5%. Bei diesen beiden Harzen hat die Gegenwart von Glyptalharz bzw. von Phthalsäureanhydrid in den Kombinationen zur Regulierung der H'Ionenkonzentration und dadurch zur Erhöhung der Fällgeschwindigkeit gedient. Wird nur Glycerin wie in Harz 15 oder nur wenig Phthalläureanhydrid wie in Harz 16 verwandt, so wird der p_h-Wert nicht so weit herabgesetzt, daß die Fällgeschwindigkeit genügend hohe Werte erreicht.

Die Gegenwart des Bakelits in der Kombination führt nicht zu einer Steigerung der Fällgeschwindigkeit, wie aus dem Beispiel der Harze 11 und 12 zu ersehen ist, bei denen der Stickstoffgehalt der Faser nur $^1/_4$ bis $^1/_6$ des berechneten Wertes beträgt. Der Bakelitgehalt bewirkt aber seinerseits eine Steigerung des Fällwertes der Harnstoffharzkomponente. Dies kann man bei der Überprüfung der Fällwerte von Harz 11, 12, 13 und 17 erkennen, die alle Bakelit und Harnstoffharz in der Kombination enthalten:

In Harz 13 sind rund 23% Bakelit,
38% Glyptalharz und
25% Harnstoffharz

enthalten. Rechnet man für den Bakelit einen Fällwert von rund 80% und nimmt man an, daß das Glyptalharz fast vollständig in Lösung bleibt, so errechnet sich aus dem Gesamtfällwert von 42% für die Harnstoffkomponente ein Fällwert von rund 65%. Die gleiche Rechnung für das Harz 12 ergibt 50%, für Harz 11 47% und für Harz 17 45%.

Demgegenüber liegt der Fällwert der Harnstoffkomponente in dem nur Glyptal und Harnstoffharz enthaltenden Harz 14 bei ungefähr 16%, bei dem reinen Harnstoffharz 10 bei 12% und bei dem reinen, alkalisch kondensierten Harnstoffharz 9, das hier nur mit Einschränkung heranzuziehen ist, bei 36%.

Die Steigerung des fällbaren Anteils des Harnstoffharzes bei Gegenwart von Bakelit könnte dadurch erklärt werden, daß der Bakelit die Harnstoffkomponente schutzkolloidartig umgibt und sie beim Ausfällen mechanisch mitreißt. Man kann aber auch annehmen, daß die Kondensation der Harnstoffharze in Gegenwart von Bakelit einen anderen Verlauf nimmt und zu anderen Endprodukten führt, als wenn nur Harnstoff und Formaldehyd in dem Reaktionsgemisch vorhanden sind.

Das durch Säurefüllung von Harz 13 bzw. Harz 17, d. h. der Kombination von Bakelit, Glyptalharz bzw. Phthalsäureanhydrid und Harnstoffharz erhaltene Produkt ist zu 60% in Alkalien un-

löslich. Der unlösliche Anteil weist einen Stickstoffgehalt von 19,4% auf, im Gegensatz zu 12% beim Ausgangsmaterial. Die Harnstoffkomponente wird also angereichert. Es geht aber nicht reiner Bakelit in Lösung, wie man annehmen könnte, wenn es sich um eine einfache Mischung der Harnstoff- mit der Bakelitkomponente handelte, sondern das gelöste Produkt, das sich durch Säure wieder ausfällen läßt, hat auch seinerseits einen Stickstoffgehalt von 7,3%. Die Analyse der Fällung gab im einzelnen folgendes Bild:

Analyse der durch Säurefällung aus Harz 13 erhaltenen Substanz.

Einwaage: 2,582 g
Unlöslich in Alkalien:
1,691 g = 62% der Ausgangsmenge = 19,4% N
Löslich in Alkalien, fällbar durch Säure:
0,323 g = 12,5% der Ausgangsmenge = 7,3% N
Löslich und nicht wieder fällbar:
0,568 g = 25% der Ausgangsmenge

2. Versuche über die Wechselwirkung zwischen Harnstoff- und Bakelit-Komponente.

Es sollte versucht werden, mit Hilfe einer Modellreaktion zu ermitteln, ob zwischen der Harnstoff- und der Bakelitkomponente bzw. zwischen ihren einzelnen Bestandteilen chemische Umsetzungen stattfinden.

Zu diesem Zweck wurde die Umsetzung von Dimethylolharnstoff mit Phenol untersucht. Die Bedingungen sind dabei so gewählt worden, daß sie den Bedingungen bei der Harzkondensation möglichst nahe kommen:

Etwa 2 g Dimethylolharnstoff wurden mit einem Überschuß von Phenol in wenig Wasser gelöst, mit 6 Tropfen 25%igem Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbad ½ Stunde erwärmt, dabei färbte sich das Reaktionsgemisch gelb, und es schied sich ein wasserunlöslicher Bestandteil ab, der bei der Analyse einen N-Gehalt von 3,16% aufwies. Er bildete ein gelbes, durchsichtiges, bakelitartiges Harz, das in Lauge und Alkohol löslich war.

Beim Erwärmen hat also der Dimethylolharnstoff Formaldehyd abgespalten, der unter der Einwirkung des Ammoniaks als Katalysator mit Phenol einen Bakelit gebildet hat. Es ist wahrscheinlich, daß der Stickstoffgehalt des erhaltenen Harzes tatsäch-

lich auf eine Bindung des Harnstoffs zurückzuführen ist, da auch die Säurefällung dieses Harzes noch einen Stickstoffgehalt aufweist:

Fällwert = 81,6% N-Gehalt = 3,18%.

Eine Trennung der stickstoffhaltigen Komponente durch Ausschütteln, Umfällen oder Destillieren war nicht zu erreichen.

Um sicher zu sein, daß der Stickstoffgehalt des Harzes nicht durch Verunreinigungen durch den als Katalysator benutzten Ammoniak zu erklären ist, wurde ein weiterer Versuch ohne Katalysator angesetzt:

6 g Dimethylolharnstoff + 9 g Phenol + 20 ccm Wasserdest. wurden 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei schied sich ein wasserunlöslicher Teil aus. Das wäßrige Produkt ebenso wie der wasserunlösliche Teil wurden mit Äther ausgeschüttelt.

Es hinterblieb dann:

5 g Phenol im Ätherauszug,
6,05 g wasserlösliche Bestandteile, die im wesentlichen aus wasserlöslichem Harnstoffharz bestanden,
1,1 g wasserunlösliches Harz mit einem N-Gehalt von 14,5%.

Der Versuch wurde mehrfach wiederholt, ohne daß die Ergebnisse genau reproduziert werden konnten. Man erhielt immer geringe Anteile eines wasserunlöslichen, bakelitartigen Harzes mit einem Stickstoffgehalt, der zwischen 3% und 14% schwankte. Die Isolierung oder Anreicherung der stickstoffhaltigen Komponente ist ebenso wie beim ersten Versuch nicht gelungen.

Mit diesen Versuchen war es wegen der sofort einsetzenden Verharzung nicht möglich, kristallisierte Zwischenprodukte oder „Modellprodukte" zu erhalten. Es läßt sich aber immerhin der Schluß ziehen, daß bei der Einwirkung von Harnstoff bzw. Dimethylolharnstoff auf Phenol bzw. Bakelit Reaktionen stattfinden. Die Reaktionsprodukte erscheinen, ohne ihren Stickstoffgehalt zu vermindern, in der Fällung wieder. Die starke Anreicherung der stickstoffhaltigen Komponente in der Fällung bei Kombinationen mit Bakeliten lassen sich auf diesem Wege erklären.

Die veränderten Eigenschaften der Bakelit-Harnstoffharzkombinationen im Vergleich zu den Einzelharzen haben demnach nicht nur physikalische, sondern auch chemische Gründe.

Aus den Untersuchungen über die Harzkombinationen geht hervor, daß die Kombinationen sich sehr viel besser zum Verspinnen mit Viskosen eignen als die reinen Harze.

Die Fällungen der Harzkombinationen haben Harzcharakter. Sie sind zu einem beträchtlichen Teil in Laugen unlöslich, infolgedessen können diese Harze nicht sofort wieder aus den Fasern herausgewaschen werden wie die Bakelite.

Bei der Kondensation der Harnstoffharze in der Kombination muß die H'Ionenkonzentration durch geeignete Reagenzien so geregelt werden, daß die nötige Fällgeschwindigkeit erreicht werden kann.

Der Zusatz harnstoffhaltiger Harze zu Viskosespinnlösungen ist überhaupt nur bei Verwendung von Kombinationen möglich, da der Fällwert und die sonstigen Eigenschaften der reinen Harnstoffharze ihre Anwendung zwecklos erscheinen lassen (siehe S. 35 bis 44).

D. Zusammenfassung.

Bakelite, Glyptal- und Harnstoff-Formaldehydharze sowie verschiedene Harzkombinationen wurden im Verlaufe dieser Arbeit auf ihre Eignung zum Verspinnen mit Viskosen untersucht. Ihre Löslichkeit und ihre Ausfällbarkeit durch Säure und die Umwandlungen, denen sie durch die Säureeinwirkung ausgesetzt sind, wurden studiert.

Es ist dabei folgendes gefunden worden:

1. Bakelite, die unter Anwendung wechselnder Mengen Phenol, Formaldehyd und Ammoniak als Katalysator hergestellt wurden, sind in Natronlauge löslich und werden durch Säureeinwirkung momentan gefällt. Das ausgefällte Produkt hat seinen Harzcharakter nicht verändert und ist in Alkalien nach wie vor löslich. Die Fällungsausbeute schwankt je nach den Herstellungsbedingungen des Harzes zwischen 60 und 90%.

Durch Bestimmung der freien endständigen Alkoholgruppen wurde das durchschnittliche Molekulargewicht der Bakelite zu 550—600 ermittelt. Die Einwirkung von Säure auf das gelöste Harz hat keine kondensierende Wirkung. Das Molekulargewicht des gefällten Produktes entspricht dem des Harzes.

Bleichversuche haben ergeben, daß die beobachtete unangenehme Verfärbung der harzhaltigen Fasern nicht auf den Gehalt der Harze an freiem Phenol zurückzuführen ist, sondern auf die oxydierende Wirkung des Chlorwassers auf die aromatischen Ringe im Harzmolekül. Sie werden wahrscheinlich zu chinoiden Systemen umgelagert und zeigen dadurch in alkalischen Medien grüne, in sauren Medien rote Verfärbungen. Eine Stabilisierung der Bakelite

durch Veresterung der angreifbaren phenolischen Hydroxylgruppen ist nicht gelungen.

2. Bei der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation erhält man bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln lösliche Harze, die, ihrem Stickstoffgehalt nach zu urteilen, dem Dimethylolharnstoff sehr nahe stehen. Bei der Einwirkung von Säuren gehen sie unter Formaldehydabspaltung in amorphen, polymerisierten Methylenharnstoff über, der durch Neutralsalze ausgesalzen werden kann. Die Menge des gefällten Produktes und die Fällgeschwindigkeit sind abhängig von der Herstellungsart des Harzes. Erstere schwankt zwischen 9 und 30%. Zum Verspinnen erweisen sich die reinen Harnstoffharze als ungeeignet wegen der amorphen Beschaffenheit ihrer Fällungen, der schlechten Ausbeuten und kleinen Fällgeschwindigkeiten.

3. Glyptalharze sind in Alkalien leicht löslich und haben eine große Verseifungsgeschwindigkeit. Die Harze sind aus ihrer alkalischen Lösung nicht wieder ausfällbar. Aus diesem Grunde ist ein Verspinnen von reinen Glyptalharzen mit Viskosen zwecklos.

4. Bei den Harzkombinationen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den p_h-Wert des Reaktionsgemisches bei der Ankondensation der Harnstoffharze zwischen 2 und 4 zu halten, um die Fällgeschwindigkeit der Harnstoffkomponente zu regulieren. Dazu dient das Glyptalharz bzw. das Phthalsäureanhydrid.

Die Fällungen der Harzkombinationen aus Bakelit, Glyptal- und Harnstoffharz sind zum größten Teil in Alkalien unlöslich. Die Harzausbeute bei der Fällung ist im Vergleich zu der der reinen Harze gestiegen. Dies ist auf Wechselwirkungen chemischer Art zwischen Bakelit und Harnstoffharz zurückgeführt worden, die die Eigenschaften der Kombination in besonders günstiger Weise beeinflussen.

Während es sich erwiesen hat, daß die untersuchten reinen Harze als Zusatz zu Viskosespinnlösungen ungeeignet sind, ermöglichen es die veränderten Eigenschaften der Kombinationen, daß die zugesetzten Harze beim Spinnen in weitgehend unlöslicher Form eingelagert werden, ohne dabei ihre harzartige Beschaffenheit zu verlieren.

Lebenslauf.

Ich, Helga Rossow geb. von Hammerstein, bin als Tochter des jetzigen Generaloberst Kurt Frhr. von Hammerstein in Berlin am 18. März 1913 geboren.

Ich besuchte die Schulen in Kassel, Magdeburg und Berlin und ging 1930 mit Primareife von der Städtischen Studienanstalt in Berlin-Charlottenburg ab.

Ich absolvierte dann eine private Chemieschule, arbeitete ein halbes Jahr praktisch und studierte ein Semester Chemie als Hörerin an der Technischen Hochschule Berlin.

Im Frühjahr 1933 machte ich an der Oberrealschule in Neukölln das Abitur. Ich studierte dann an der Technischen Hochschule und an der Universität Berlin Chemie, 1934 machte ich das erste, Ende 1935 das zweite Verbandsexamen.

Nachdem ich ein Jahr am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie bei Herrn Professor Heß über Synthese von Zuckern gearbeitet hatte, war ich bis Anfang 1938 als Chemikerin in der Industrie tätig. Von 1938 bis 1939 arbeitete ich in der textilchemischen Abteilung des Technisch-Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Berlin bei dem Herrn Dozenten Dr. ing. habil. P. Eckert an der vorliegenden Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren: Fuchs, Hartmann, Herz, Heß, Hofmann, Houben, Mannich, Noack, Schlenk, Simonis, Terres, Westphal, Wölbing.